

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002309088
PUBLICATION DATE : 23-10-02

APPLICATION DATE : 13-04-01
APPLICATION NUMBER : 2001115700

APPLICANT : MITSUI CHEMICALS INC;

INVENTOR : ITO MASAYOSHI;

INT.CL. : C08L 83/05 C08K 5/053 C08K 5/13 C08L 83/16

TITLE : COMPOSITION CONTAINING SILICON COMPOUND

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition containing silicon, excellent in heat resistance and mechanical characteristics.

SOLUTION: This compound containing silicon comprises a polymeric compound having Si-H bond(s) and a compound having two or more hydroxyl groups in its molecule.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309088

(P2002-309088A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/053		C 0 8 K 5/053	
5/13		5/13	
C 0 8 L 83/16		C 0 8 L 83/16	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-115700 (P2001-115700)

(22) 出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 阿部 貴春

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 岩田 健二

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 石川 淳一

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素化合物を含有する組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性および機械的特性に優れたケイ素を含有する組成物を提供する。

【解決手段】 Si-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素を含有する組成物。

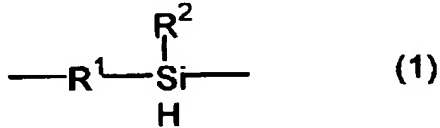
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素を含有する組成物。

【請求項2】 Si-H結合を有する高分子化合物が一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は酸素あるいは炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及び2価の芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基の置換基を有しても良い。R²は水素原子あるいは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基の置換基を有しても良い。)で表されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 請求項1および2いずれかに記載のケイ素を含有する組成物を50℃以上700℃以下で熱処理することにより得られるケイ素を含有する組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、Si-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を有する化合物を含有してなる耐熱性および機械的特性に優れたケイ素を含有する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 軽量で力学特性に優れた成型加工可能な耐熱材料として多くのエンジニアリングプラスチックが研究開発されている。本発明者らは、ポリイミド系樹脂に比べて機械的特性は劣るが、分子内に反応性の高い炭素-炭素不飽和結合およびSi-H結合を有する繰り返し単位を含む熱硬化性のケイ素系樹脂が極めて高い耐熱性を有していることを見出ししている(特開平7-102069)。他方、同じケイ素系樹脂でシロキサン結合を含有するシリコン類は離型剤、シール材など多岐の分野で使用されているが、実用使用温度は300℃未満と耐熱性はあまり高くなかった。耐熱性を有し、かつ機械的特性に優れ、エレクトロニクス分野、精密機械分野等で利用できるケイ素を含有する樹脂が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、優れた耐熱性と機械特性を併せ持つ樹脂を開発することを目指して鋭意努力し、Si-H結合を含む高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素を含有する組成物が耐熱性および機械特性にすぐれ

2

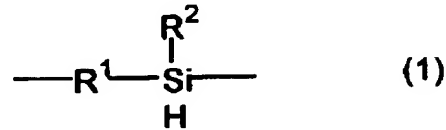
ていることを見出し、本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はSi-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素を含有する組成物に関するものである。

【0005】 また本発明は一般式(1)

【化2】



(式中、R¹は酸素あるいは炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及び2価の芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基の置換基を有しても良い。R²は水素原子あるいは炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基の置換基を有しても良い。)で表されるSi-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素を含有する組成物に関するものである。

【0006】 また本発明は、Si-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素を含有する組成物を50℃以上700℃以下で熱処理することにより得られる組成物に関するものである。

30 【0007】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を説明するが、本発明はこれらの製造方法に特に限定されるものではない。

【0008】 <Si-H結合を有する高分子化合物> 本発明における分子内に少なくとも一つのSi-H結合を有する高分子化合物は、一般式(1)により表される。式中、R¹は酸素あるいは炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及び2価の芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基の置換基を有しても良い。アルキレン基としてはメチレン基、フルオロメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、テトラフルオロエチレン基等が、アルケニレン基としてはビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基等が、アルキニレン基としてはエチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等が、二価の芳香族基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセネディル基、ビリジネディル基、チオフェネディル基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、メチルフェニレン基、シリルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、アミノフェニレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、

40

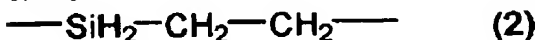
50

フェニレンオキシフェニレン基、フェニレンプロピリデンフェニレン基、フェニレン（ヘキサフルオロプロピリデン）フェニレン基等が挙げられる。R'は水素原子あるいは炭素数1から30のハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基の置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、芳香族基である。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が、アルケニル基としてはビニル基、プロベニル基等が、アルキニル基としてはエチニル基、プロビニル基等が、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等が、芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、アントリル基、ヒドロキシフェニル基、フルオロフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基等が挙げられる。

【0009】本発明におけるSi-H結合を有する高分子化合物の具体例としては、ポリ（ジハイドロジェンシロキサン）、ポリ（メチルハイドロジェンシロキサン）、ポリ（エチルハイドロジェンシロキサン）、ポリ（フェニルハイドロジェンシロキサン）、ポリ〔（メチルハイドロジェンシロキサン）（ジメチルシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（メチルハイドロジェンシロキサン）（ジエチルシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（メチルハイドロジェンシロキサン）（オクチルメチルシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（メチルハイドロ

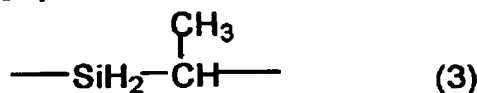
*ジェンシロキサン）（フェニルメチルシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（メチルハイドロジェンシロキサン）（ジメトキシシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（ジハイドロジェンシロキサン）（2-メトキシエトキシメチルシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（ジハイドロジェンシロキサン）（フェノキシメチルシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（ジハイドロジェンシロキサン）（ナフチルメチルシロキサン）〕コポリマー、ポリ〔（ジハイドロジェンシロキサン）（4-メトキシフェニル）ジメチルシロキサン〕コポリマー、ポリ（シリレンエチレン）（化学式（2））

【化3】



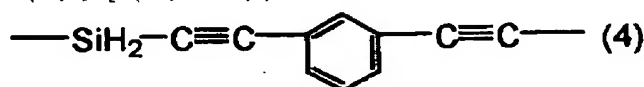
【0010】ポリ（シリレン（メチル）メチレン）（化学式（3））

【化4】



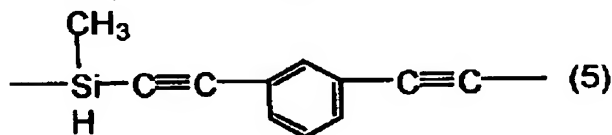
【0011】ポリ（シリレンエチニレン）、ポリ（メチルシリレンエチニレン）、ポリ（フェニルシリレンエチニレン）、ポリ（シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン）（化学式（4））、

【化5】



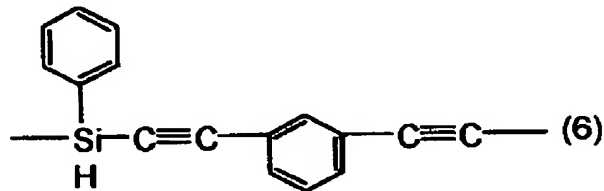
【0012】ポリ（シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン）、ポリ（シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン※

※-1,3-フェニレンエチニレン）（化学式（5））、
【化6】



【0013】ポリ（メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン）、ポリ（メチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン）、ポリ（フェ

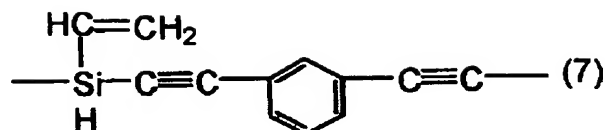
★ニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン）（化学式（6））、
★ 【化7】



【0014】ポリ（フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン）、ポリ（フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン）、ポリ

（ヘキシルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン）、ポリ（ビニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン）（化学式（7））、

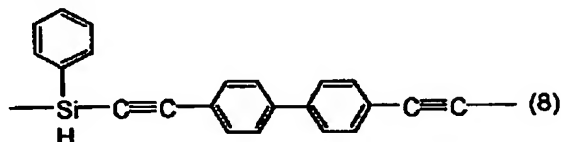
【化8】



【0015】ポリ(エチルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、ポリ(2-プロピルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、ポリ(2-プロピルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、ポリ(トリフルオメチルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、ポリ(3,3,3-トリフルオロプロピルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、ポリ(4-メチルフェニルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、ポリ(4-ビニルフェニルシリレンエチレン-1, 3-フェニレンエチレン)、ポリ[シリレンエチレン(5-メチル-1, 3-フェニレン)エチレン]、ポリ[フェニルシリレンエチレン(5-メチル-1, 3-フェニレン)エチレン]、ポリ[フェニルシリレンエチレン(5-シリル-1, 3-フェニレン)エチレン]、ポリ[フェニルシリレンエチレン(5-ヒドロキシ-1, 3-フェニレン)エチレン]、ポリ(フェニルシリレンエチレン-2, 7-ナフチレンエチレン)、ポリ(シリレンエチレン- *

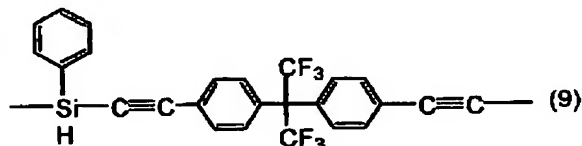
* 5,10-アントラセニルエチレン)、ポリ(フェニルシリレンエチレン-4, 4'-ビフェニレンエチレン)(化学式(8))、

10 【化9】



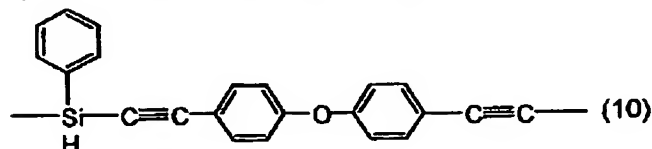
【0016】ポリ(フェニルシリレンエチレン-1, 4-フェニレンメチレン-1', 4'-フェニレンエチレン)、ポリ(フェニルシリレンエチレン-1, 4-フェニレン-2, 2-プロピリデン-1', 4'-フェニレンエチレン)、ポリ[フェニルシリレンエチレン-1, 4-フェニレン-2, 2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピリデン)-1', 4'-フェニレンエチレン]、(化学式(9))、

* 【化10】



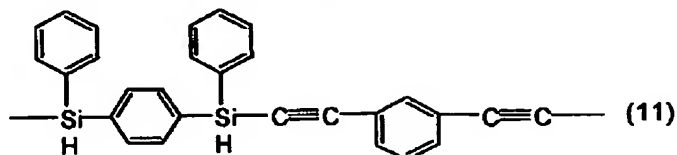
【0017】ポリ(フェニルシリレンエチレン-1, 4-フェニレンオキシ-1', 4'-フェニレンエチレン) ※ (化学式(10))、

* 【化11】



【0018】ポリ(フェニルシリレンエチレン-2, 5-ピリジネニルエチレン)、ポリ(フェニルシリレンエチレン-2, 5-チオフェネニルエチレン)、ポリ(メチルシリレンエチレンメチレンエチレン) (フェニルシリレン)エチレン-1', 3'-フェニレンエチレン(化学式(11))、

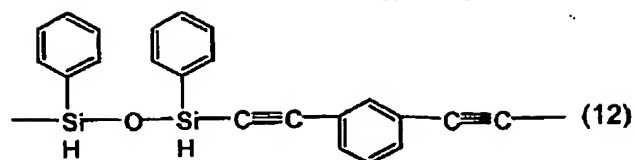
* 【化12】



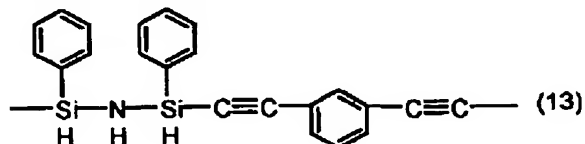
【0019】ポリ[フェニルシリレンオキシ(フェニルシリレン)エチレン-1', 3'-フェニレンエチレン]

ン] (化学式 (12))、

* * 【化13】



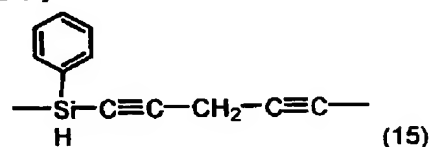
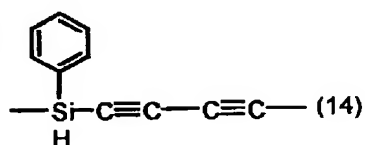
【0020】ポリ〔フェニルシリレンオキシ (フェニルシリレン) エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン〕 (化学式 (13))、
 ン〕、ポリ〔フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン〕 (化学式 (14))、
 ※10 【化14】



【0021】ポリ〔フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン〕、ポリ〔 (フェニルシリレン) エチニレンエチニレン〕 (化学式 (14))、
 【化15】

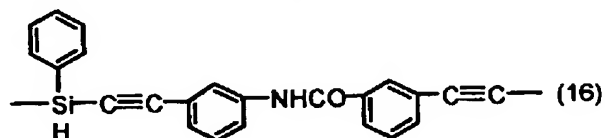
★【0022】ポリ〔 (フェニルシリレン) エチニレンメチレンエチニレン〕 (化学式 (15))
 【化16】

20



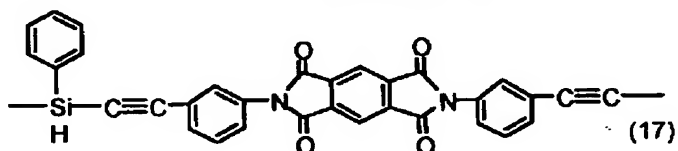
【0023】化学式 (16)

★ 【化17】



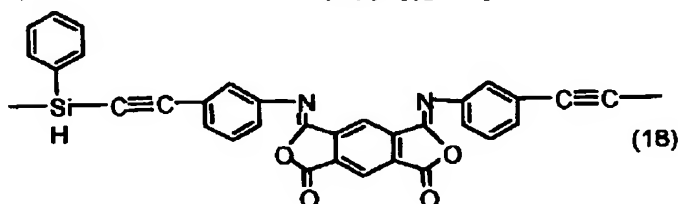
【0024】化学式 (17)

☆☆ 【化18】



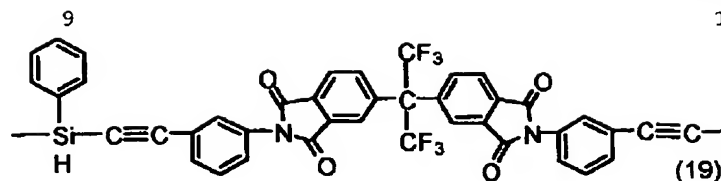
【0025】化学式 (18)

◆40◆ 【化19】



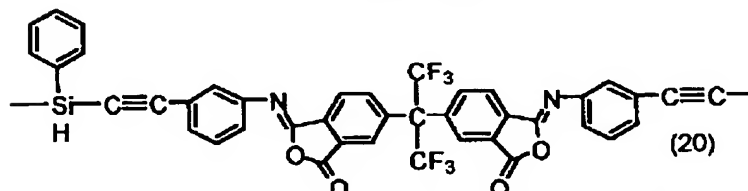
【0026】化学式 (19)

【化20】



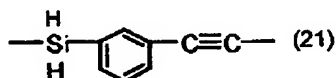
化学式(20)

* * 【化21】



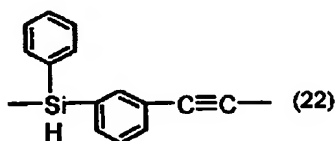
【0027】ポリ(シリレン-1,3-フェニレンエチニレン)(化学式(21))

【化22】



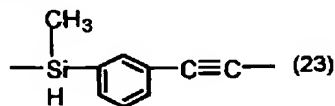
ポリ(シリレン-1,4-フェニレンエチニレン)、ポリ(シリレン-1,2-フェニレンエチニレン)、ポリ(フェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン)(化学式(22))

【化23】



【0028】ポリ(フェニルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン)、ポリ(フェニルシリレン-1,2-フェニレンエチニレン)、ポリ(ジフェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン)、ポリ(メチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン)(化学式(23))、

【化24】



【0029】ポリ(メチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン)、ポリ(メチルシリレン-1,2-フェニレンエチニレン)、ポリ(フェニルシリレン-1,3-ブタジニレン)、ポリ(フェニルシリレンメチレンエチニレン)、ポリ(フェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン)、ポリ(シリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン)、ポリ(メチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン)、ポリ(フェニルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン)等が挙げられ

る。これらのSi-H結合を有する高分子化合物は2種類以上用いても良い。

【0030】これらの一般式(1)で表されるSi-H結合を有する高分子化合物の製造方法としては、ジアルコキシシラン化合物やジクロロシラン化合物の加水分解を行う方法、塩基性酸化物、金属水素化物、金属化合物類を触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平7-90085、特開平10-120689、特開平11-158187)、塩基性酸化物を触媒としてエチニルシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平9-143271)、有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類を反応させる方法(特開平7-102069)、塩化第一銅と三級アミンを触媒としてジエチニル化合物とヒドロシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(Hua Qin Liu and John F. Harrod, The Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105(1990))等が使用できるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

【0031】<ヒドロキシ化合物>もう一つの化合物であるヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物は脂肪族ヒドロキシ類、芳香族ヒドロキシ類に分類できる。

【0032】ヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物の脂肪族ヒドロキシ類は具体例としては、エチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、ピナコール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-クロロ-5-メチル-2,5-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、2,6-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、3-ヘキシン-1,6-ジオール、3-ヘキシン-2,5-ジオール、4-オクチン-1,8-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、2-クロロ-5-メチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,4,7,9-テトラメ

チル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール、3, 5-オクタジイン-1, 8-ジオール、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール、1, 4-ビス(1'-ヒドロキシシクロペンチル)-1, 3-ブタジイン、2-ブテン-1, 4-ジオール、3-ヘキセン-1, 6-ジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、4-オクテン-1, 8-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオール、2-クロロ-5-メチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクテン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デセン-4, 7-ジオール、ヒドロキシバナキシジオール、1-ブロモ-7-オキサーバイシクロ(4, 1, 0)ヘプタン-2, 3, 4, 5-テトラオール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、2-アミノ-4-オクチン-1, 8-ジオール、2-アミノ-6-クロロ-4-オクチン-1, 8-ジオール、2-ヒドロキシ-4-オクチン-1, 8-ジオール等が挙げられる。

【0033】芳香族ヒドロキシ類はカテコール、3-フルオロカテコール、4-メチルカテコール、4-アミノカテコール、レゾルシノール、4-ブロモレゾルシノール、5-メトキシレゾルシノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、テトラフルオロヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1-クロロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1-アミノ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4-(3-ヒドロキシ-3-メチルブチン-1-イル)ベンジルアルコール、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-2-ブチン-1, 4-ジオール、1, 1, 6, 6-テトラフェニル-ヘキサ-2, 4-ジイン-1, 6-ジオール、1, 1, 1, 8, 8, 8-ヘキサフェニル-オクタ-3, 5-ジイン-2, 7-ジオール、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-2-ブテン-1, 4-ジオール、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノン、3, 5-ジヒドロキシアセトフェノン、アントラセンジオール、1, 2-アントラセンジオール、1, 5-アントラセンジオール、1, 8-アントラセンジオール、2, 6-アントラセンジオール、1, 3-ジヒドロキシアントラキノン、1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、1, 5-ジヒドロキシアントラキノン、1, 6-ジヒドロキシアントラキノン、1, 7-ジヒドロキシアントラキノン、1, 8-ジヒドロキシアントラキノン、2, 3-ジヒドロキシアントラキノン、2, 6-ジヒドロキシアントラキノン、2, 7-ジヒドロキシアントラキノン、N-フェニルジエタノールアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-M-クロロアミン、3-(N-ベンジル-N-メチルア

ミノ)-1, 2-ブロバンジオール、8-ヒドロキシ-4-(7-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-オキソ-1A, 2, 7, 7A-テトラヒドロナフト[2, 3B]オキシリン、4-アミノカテコール、5-アミノレゾルシノール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、4-(7-ヒドロキシ-2ナフチル)ピロガロール等を挙げることができる。ヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物は単独でもしくは2種以上混合して用いられる。

【0034】<組成物>本発明のSi-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素化合物を含有する組成物を調製する方法としては、以下を例示できる。

(a) Si-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物を乳鉢、ヘンシェルミキサー、ドラムブレンダー、タンブラーブレンダー、ボールミルリボンブレンダー等を用いて混練する。

(b) ヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物が液体の場合はSi-H結合を有する高分子化合物を添加し、均一に溶解あるいは分散させる。

(c) Si-H結合を有する高分子化合物が液体の場合はヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物を添加し、均一に溶解あるいは分散させる。

(d) ヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物をあらかじめ有機溶剤に溶解もしくは懸濁させ、この溶液にSi-H結合を有する高分子化合物を添加し、均一に溶解あるいは分散させそのまま、あるいは溶媒を除去して使用する。

(e) Si-H結合を有する高分子化合物をあらかじめ有機溶剤に溶解もしくは懸濁させ、この溶液にヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物を添加し、均一に溶解あるいは分散させそのまま、あるいは溶媒を除去して使用する。(d)および(e)において、Si-H結合を有するヒドロシラン化合物をヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物に溶解する場合に使用できる有機溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライムなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどの脂肪族アルコール溶媒、N,N-ジメチルイミダゾリディン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの有機極性溶媒などが挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することもできる。

【0035】このようにして得られたSi-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなるケイ素を含有する組成物は、さらに50℃～700℃の温度範囲で加熱硬化される。この場合、必要に応じて硬化剤を目的に損なわない範囲で添

加することもできる。Si-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物、および必要に応じて硬化剤を添加した組成物の成形には、各種の成形法、例えば、射出成形、圧縮成形、トランスファ成形、押し出し成形などの手法が用いられ、所定の温度で所定の時間保つことにより硬化成形できる。ケイ素を含有する組成物が溶液の場合は硬化する前に溶媒を除去することが望ましい。

【0036】本発明の組成物の5%重量減少温度は通常250℃以上、好ましくは300℃以上、さらに好ましくは350℃以上である。

【0037】本発明の組成物の硬化成形体の曲げ強度の下限値は、通常15MPa以上、好ましくは20MPa以上、さらに好ましくは25MPa以上である。

【0038】＜硬化剤＞硬化剤としては、金属アルコキシド類、金属アミド類、金属イミド類、金属水素化物類、有機金属化合物類、ラジカル開始剤、遷移金属錯体、脂肪族アミン、芳香族アミン、イミダゾール類等を用い得る。

【0039】金属アルコキシド類としてはリチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムヘキシルオキシド、ルビジウムイソプロポキシド、セシウムフェノキシド、ベリリウムジメトキシド、マグネシウムジエトキシド、ベリリウムブトキシド、カルシウムフェノキシド、ストロンチウムメトキシエトキシド、バリウムジオクチルオキシド、ボロントリメトキシド、アルミニウムトリフェノキシド、ガリウムトリヘキシルオキシド、インジウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、チタンテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ニオブペンタエトキシド、クロムトリエトキシド、マンガンジメトキシド、鉄トリエトキシド、マンガンジメトキシド、コバルトジメトキシド、ニッケルジエトキシド、銅ジエトキシド、リチウムアルミニウムテトラエトキシドなどが挙げられる。

【0040】金属アミド類としてリチウムアミド、リチウムトリメチルシリルアミド、ナトリウムメチルアミド、カリウムエチルアミド、カリウムフェニルアミド、ルビジウムイソプロピルアミド、セシウムブチルアミド、ベリリウムジアミド、マグネシウムビス(ブチルアミド)、カルシウムビス(ジヘキシルアミド)、ストロンチウムビス(イソブチルアミド)、バリウムビス(アリルイミド)等が挙げられる。

【0041】金属イミド類としてリチウムイミド、リチウムトリメチルシリルイミド、ナトリウムメチルイミド、カリウムエチルイミド、カリウムフェニルイミド、ルビジウムイソプロピルイミド、セシウムブチルイミド、ベリリウムジイミド、マグネシウムビス(ブチルイミド)、カルシウムビス(ジヘキシルイミド)、ストロンチウムビス(イソブチルイミド)、バリウムビス(アリルイミド)等が挙げられる。

【0042】金属水素化物類としてはLiH、CaH₂、BH₃、AlH₃、NaBH₄、KBH₄、LiAlH₄、(CH₃)₄NBH₄、LiBH(C₂H₅)₂、KBH(C₆H₅)₃、NaBH(OCH₃)₃、NaBH₃CN、(I-C₃H₇)₂AlH、LiAlH₂(OC₂H₅)₂、NaAlH₂(C₂H₅)₂、SnH(n-C₄H₉)₃等が挙げられる。

【0043】有機金属化合物類としてはメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルナトリウム、アリルナトリウム、エチルカリウム、ジメチルベリリウム、ジエチルカルシウム、メチルマグネシウムアイオダイト、ジメチルカルシウム、トリメチルストロンチウム、フェニルバリウム、トリメチルアルミニウム、ジメチル亜鉛、ジメチルカドミウム、リチウムテトラエチルアルミニウム等が挙げられる。

【0044】金属ラジカル開始剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモン、過酸化ベンゾイル、クメンパーオキシド、シクロヘキサジエンパーオキシド、ジメチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。

【0045】遷移金属錯体としてはRhCl(PPh₃)₃、RhCl(PBu₃)₃、Rh₂(CO)₁₂、[RhCl(CO)₂]₂、RhCl(CO)(PPh₃)₂、[RhCl(COD)]₂(式中、CODはシクロオクタジエンを示す。以下同様)、[CpRhCl₂]₂(式中、Cpはシクロペンタジエニル基またはペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。以下同様)、Rh/C、RuCl(PPh₃)₃、RuCl₂(PPh₃)₃、Ru(CO)₃、Ru(CO)₄PPh₃、Ru₂(CO)₁₀、Ru(PPH₃)₃、[RuCl₂(CO)]₂、RuClH(CO)(PPh₃)₃、RuH₂(PPH₃)₃、[CpRuCl₂]₂、Ru/C、Ru(COD)(COT)(式中、COTはシクロオクタテトラエンを示す。以下同様)、Fe(CO)₅、Fe(CO)₃(PPh₃)₂、Os₂(CO)₁₀、OsH₂(CO)(PPh₃)₃、Os/C、Co₂(CO)₈、HCo(CO)₄、CoCl(PPh₃)₃、Ir₂(CO)₁₂、[IrCl(COD)]₂、IrCl(PPh₃)₃、IrH₂(PPh₃)₂、Ni(CO)₄、Ni(PPh₃)₄、NiCl₂(PPh₃)₂、Pd(PEt₃)₂、Pd(PiPr₃)₂、Pd(P(c-C₆H₁₁)₃)₂、Pd(PPh₃)₂、PdCl₂(PMe₃)₂、PdCl₂(PEt₃)₂、PdCl₂(PiPr₃)₂、PdCl₂(PBu₃)₂、PdCl₂(P(c-C₆H₁₁)₃)₂、PdCl₂(PPh₃)₂、PdCl₂(PhNC)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd(dba)₂(式中、dbaはジベンジリデンアセトンを示す。以下同様)、PdCl₂(dba)₂、Pd/C、PtCl(PPh₃)₂(COD)、PtCl₂(PPh₃)₂、PtCl₂(PEt₃)₂、[PtCl₂(CH₂=CH)]₂、PtCl₂(COD)₂、Pt(PPh₃)₄、Pt(PPh₃)₃、Pt(CO)(PPh₃)₃、Pt/C、PtHCl(PPh₃)₂、H₂PtCl₆、K₂PtCl₆、Pt(dba)₂、Pt₂(dba)₃などが挙げられる。

【0046】脂肪族アミンとしてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジプロピレントリアミン、モノエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0047】芳香族アミンとしてはフェニレンジアミン、ジアミノアニソール、トルエンジアミン、キシレンジアミン、ジアミノビスジフェニルメタン、α-メチルジメチルアミン等が挙げられる。

【0048】イミダゾール類としては2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0049】いずれの硬化剤も、これらに限定されるものではない。これらの金属アルコキシド類、金属アミド類、金属イミド類、金属水素化物類、有機金属化合物類、ラジカル開始剤、遷移金属錯体、脂肪族アミン、芳香族アミン、イミダゾール類は単独で、もしくは2種以上の混合物として用いることもでき、使用量はヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物1g対し0.0001mmol〜200mmol、好ましくは0.0001mmol〜1mmol、さらに好ましくは0.0001mmol〜0.1mmolである。

【0050】＜硬化反応＞加熱硬化の温度はSi-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物の種類などにより異なるが50℃〜700℃、好ましくは50℃〜500℃、さらに好ましくは100℃〜300℃である。硬化時間はSi-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物の種類などにより異なるが30秒〜100日、好ましくは1分〜100時間、さらに好ましくは10分〜24時間である。加熱硬化処理は空気、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのガス雰囲気下、常圧、加圧あるいは減圧下で行う。

【0051】Si-H結合を有する高分子化合物とヒドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物との硬化反応は、反応容器中、溶媒の存在下あるいは非存在下においてラジカル開始剤や遷移金属錯体を用いて行うこともできる。反応系での各成分量は上述したものと同一である。この場合には、反応終了後に溶媒を留出除去する、あるいはイオン交換樹脂、金属酸化物や活性炭により触媒残さを除去するなど方法を採用できる。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって説明する。

【0053】

【実施例1】ポリ（メチルヒドロジェンシロキサン）2.40gとヒドロキノン2.20gを20mlのサンブル管に仕込みスターラ（マキシミックスII型、サーモライン製）にて2分間、懸濁混合した。アルミ製型に入れ、プレス機にて200℃で10分間熔融後、300℃、30分間、2.9MPaの加圧下でプレス成形した。このケイ素を含有する組成物の硬化成形体のアルゴン気流中におけるTdは308℃であった。1000℃での重量減少は53%であった。また、このケイ素化合物を含有する組成物の硬化成形体の曲げ破壊強度は15MPaであった。

【0054】

【比較例1】実施例1に使用したポリ（メチルヒドロ

ジェンシロキサン）のアルゴン気流中におけるTdは220℃であった。1000℃での重量減少は98%であった。

【0055】

【合成例1】特開平7-90085に記載されている方法に基づきポリ（フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン）を合成した。粒径が30〜60メッシュの水酸化マグネシウム144gを石英焼成管に仕込み、0.3mmHgの減圧下において350℃で3時間熱分解して100gの酸化マグネシウムを得た。2000mlのガラス製容器の内部に攪拌羽を設置し、容器内を高純度窒素ガスで置換した。続いて容器内に原料のジエチルベンゼン50.4g（0.4mol）とフェニルシラン43.2g（0.4mol）及び溶媒としてトルエン800mlを仕込み、攪拌しながら先に得た酸化マグネシウム100gを窒素シール下で加えた。30℃で1時間、40℃で1時間、50℃で1時間、60℃で1時間、さらに80℃で2時間攪拌後、反応液をガラスフィルターで濾過し触媒を除去した。さらに反応液を濃縮後、ヘプタン8000ml中でポリマーを析出させ56.2gの目的生成物であるポリ（フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン）（MSP-1）が得られた。収率は61%であった。GPC（ゲル透過クロマトグラフィー）によるポリスチレン換算重量平均分子量は6900であった。

【0056】

【実施例2】合成例1で得られたMSP-1を2.30gとヒドロキノン0.28gを粉碎機（A-10、イカジャパン製）にて1分間、粉碎混合した。アルミ製型に入れ、プレス機にて150℃で15分間熔融後、300℃、30分間、2.9MPaの加圧下でプレス成形した。このケイ素を含有する組成物の硬化成形体のアルゴン気流中におけるTdは478℃であった。1000℃での重量減少は16%であった。また、このケイ素化合物を含有する組成物の硬化成形体の曲げ破壊強度は25MPaであった。

【0057】

【実施例3】合成例1で得られたMSP-1を2.30gと1,6-ジヒドロキシナフタレン0.20gを粉碎機（A-10、イカジャパン製）にて1分間、粉碎混合した。アルミ製型に入れ、真空プレス機にて3mmHgの減圧下200℃で10分間熔融後、3mmHgの減圧下250℃、30分間、2.9MPaの加圧下でプレス成形した。さらに400℃で2時間、アルゴン気流中にて電気炉で焼成した。このケイ素を含有する組成物の硬化成形体のアルゴン気流中におけるTdは530℃であった。このケイ素化合物を含有する組成物の硬化成形体の曲げ破壊強度は27MPaであった。

【0058】

【比較例2】実施例3のMSP-1に1,6-ヒドロキ

ノンを加えずその他は実施例3と同様の処理を行いMS
P-1樹脂硬化物を作製した。このMSP-1硬化成形
体の曲げ破壊強度は10MPaであった。
【0059】

*【発明の効果】Si-H結合を有する高分子化合物とヒ
ドロキシ基を分子内に2個以上有する化合物とからなる
ケイ素を含有する組成物から、耐熱性および機械的特性
に優れたケイ素を含有する組成物を得ることができた。
*

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 正義
千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

Fターム(参考) 4J002 CP041 CP131 CP211 EC046
EJ016 EN106